

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-083388

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-043243

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 20.02.2003

(72)Inventor : TSUKUMA KOJI
KUNIYOSHI MINORU

(30)Priority

Priority number : 2002044877
2002195797

Priority date : 21.02.2002
04.07.2002

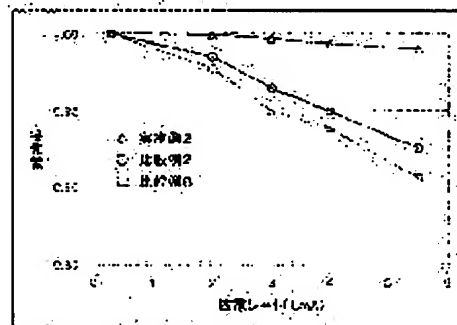
Priority country : JP
JP

(54) LITHIUM MANGANESE COMPOSITE OXIDE GRANULE SECONDARY PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND APPLICATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium manganese composite oxide positive electrode active substance suitable as a material for composing a non-aqueous electrolyte secondary battery showing high output characteristics, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: A lithium manganese composite oxide granule secondary particle is composed of aggregating crystalline primary particles of the lithium manganese composite oxide, wherein there are numbers of open pores with a micrometer size in the granules; the open pores have an average diameter in the range of 0.5-3 μm ; and the total volume of the open pores is in the range of 3-20 vol% in average relative to the total volume of the granules.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-83388

(P2004-83388A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl.⁷

C O 1 G 45/00

C O 1 G 53/00

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/40

F I

C O 1 G 45/00

C O 1 G 53/00

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/40

テーマコード (参考)

4 G 0 4 8

5 H 0 2 9

5 H 0 5 0

A

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-43243 (P2003-43243)
 (22) 出願日 平成15年2月20日 (2003.2.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-44877 (P2002-44877)
 (32) 優先日 平成14年2月21日 (2002.2.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-195797 (P2002-195797)
 (32) 優先日 平成14年7月4日 (2002.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003300
 東ソー株式会社
 山口県周南市開成町4560番地
 (72) 発明者 津久間 孝次
 茨城県つくば市松代一丁目20-7
 (72) 発明者 国吉 実
 山口県山口市下小幡字山の神887-37
 Fターム(参考) 4G048 AA04 AA05 AA06 AB01 AB02
 AC06
 5H029 AJ02 AK03 AL12 AN03 AM05
 AM07 CJ02 CJ08 CJ12 DJ16
 HJ01 HJ02 HJ05 HJ06 HJ07
 HJ14

最終頁に続く

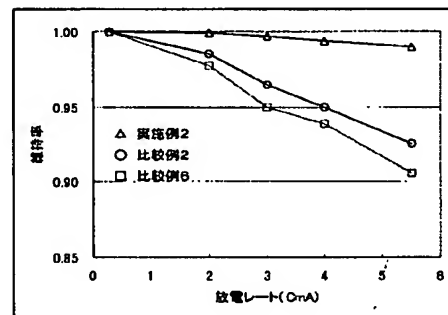
(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子及びその製造方法並びにその用途

(57) 【要約】

【課題】 高出力特性を示す非水電解質二次電池の構成材料として適するリチウムマンガン複合酸化物正極活物質、並びにその製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウムマンガン複合酸化物の結晶一次粒子が集合してなる顆粒二次粒子において、顆粒内にマイクロメーターサイズの開気孔が多数存在し、その開気孔の平均径が0.5～3μmの範囲にあり、且つその開気孔の全体積が、顆粒全体積に対して平均3～20vol%の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

【選択図】 図4



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-083388

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-043243

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 20.02.2003

(72)Inventor : TSUKUMA KOJI
KUNIYOSHI MINORU

(30)Priority

Priority number : 2002044877
2002195797

Priority date : 21.02.2002
04.07.2002

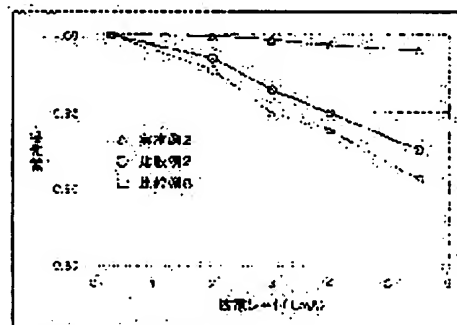
Priority country : JP
JP

(54) LITHIUM MANGANESE COMPOSITE OXIDE GRANULE SECONDARY PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND APPLICATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium manganese composite oxide positive electrode active substance suitable as a material for composing a non-aqueous electrolyte secondary battery showing high output characteristics, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: A lithium manganese composite oxide granule secondary particle is composed of aggregating crystalline primary particles of the lithium manganese composite oxide, wherein there are numbers of open pores with a micrometer size in the granules; the open pores have an average diameter in the range of 0.5–3 μm ; and the total volume of the open pores is in the range of 3–20 vol% in average relative to the total volume of the granules.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムマンガン複合酸化物の結晶一次粒子が集合してなる顆粒二次粒子において、顆粒内にマイクロメーターサイズの開気孔が多数存在し、その開気孔の平均径が $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲にあり、且つその開気孔の全体積が、顆粒全体積に対して平均 $3 \sim 20 \text{ vol. } \%$ の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

【請求項 2】

顆粒二次粒子の比表面積が $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、顆粒二次粒子の平均径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、顆粒二次粒子を構成する結晶一次粒子の平均径が $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ である請求項 1 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

10

【請求項 3】

組成式 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{Mn}_{3-x-y} \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ (式中、 $X = 1.0 \sim 1.2$ 、 $Y = 0 \sim 0.3$ 、 $Z = 0 \sim 0.3$ 、 $M: \text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mg}$ から選ばれる 1 種以上の元素) で表示される請求項 1 又は請求項 2 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子において、不純物として含まれるホウ酸化合物の含有量がリチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ素との原子比 (B / Mn) で $0 < B / \text{Mn} < 0.0005$ であるリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

20

【請求項 5】

不純物として含まれるホウ酸化合物がホウ酸リチウム及び／又はホウ酸リチウムナトリウムである請求項 4 に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子。

【請求項 6】

マンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウムの微粉末又は、マンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウム微粉末および請求項 3 に記載の M の元素を含む化合物を分散したスラリーを噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

【請求項 7】

マンガン酸化物の微粉末及び炭酸リチウムの微粉末の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以下である請求項 6 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

30

【請求項 8】

マンガン酸化物の微粉末とリチウム原料および開気孔形成剤又は、マンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウム微粉末と請求項 3 に記載の M の元素を含む化合物および開気孔形成剤を分散したスラリーを、噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

【請求項 9】

開気孔形成剤が平均粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下であり、且つ加熱により消失する物質であることを特徴とする請求項 8 に記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

40

【請求項 10】

スラリー中に、マンガン、リチウム、フッ素及び請求項 3 に記載の M 以外の元素の化合物であり、且つ、開気孔形成剤以外の化合物を添加剤として加えることを特徴とする請求項 6 乃至請求項 9 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

【請求項 11】

添加物がホウ素化合物であり、該化合物を B / Mn モル比 $0.0005 \sim 0.05$ の範囲内で、スラリー中に加え、焼成後水洗によりホウ素を B / Mn モル比 0.0005 未満にまで除去することを特徴とする請求項 10 記載のリチウムマンガン複合酸化物顆粒二次粒子の製造方法。

【請求項 12】

50

正極活物質として、請求項1乃至請求項5に記載のリチウムマンガ複合酸化物顆粒二次粒子を用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

リチウムマンガ複合酸化物粉末及びその製造方法並びにその用途である非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムマンガ複合酸化物を非水電解質二次電池の正極活物質として使用する際、結晶一次粒子が焼結した適当な大きさの顆粒二次粒子からなる粉末が用いられている。顆粒二次粒子の製造方法としては、従来からいくつかの方法が適用されてきた。例えば、特開2000-169151号公報には電解二酸化マンガと炭酸リチウムの反応からリチウムマンガ複合酸化物を得る際、出発物質である電解二酸化マンガの大きさを粉碎調整することにより、反応後もその大きさを保った顆粒二次粒子とする方法が、特開平10-172567号公報には、電解二酸化マンガ粉末を水溶性リチウム化合物の水溶液に分散させたスラリーを噴霧乾燥し、造粒して顆粒二次粒子とする方法が、また、特開平10-228515号公報及び特開平10-297924号公報には微粉末をローラコンパクター等を用い圧密・塊成化して顆粒二次粒子とする方法が開示されている。

【0003】

これらの開示資料からも知られるように、従来は電池の体積当たりの放電容量を高める観点から、顆粒二次粒子をできるだけ緻密にし、粉末の充填密度を高くすることに重点がおかれてきた。従って、これまで顆粒二次粒子の組織、特に内在する気孔について特徴付けた例は少ない。

【0004】

顆粒二次粒子に内在する気孔について特徴付けたものとしては、例えば、特開2002-75365号公報がある。これは正極活物質の粒子内部に空孔を形成させることによりハイレート充放電特性およびサイクル特性に優れる正極活物質を提供しようとするものである。しかしこの空孔は閉孔であり、空孔が粒子外部環境と通じていないので、電解液へのリチウムイオンの拡散が十分におこなわれておらず、ハイレート特性およびサイクル特性の改善が不十分なものであった。即ち、上記公報第5頁の表2に、ハイレート充放電特性として2.0クーロン通電した時の容量と0.2クーロン通電した時の容量の比で評価しているが、その容量比は90%以下となり、ハイレート充放電特性としては不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はリチウムマンガ複合酸化物の顆粒二次粒子の組織制御を課題とし、特に顆粒内の開気孔形態に着目してなされた。高出力特性を示す非水電解質二次電池の構成材料として適するリチウムマンガ複合酸化物正極活物質、並びにその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明はリチウムマンガ複合酸化物の顆粒二次粒子に存在する開気孔の大きさと量が、この酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池の放電レート特性（特開2002-75365号公報でのハイレート充放電特性と対応する特性）を支配する因子であることを見出すことによって成し遂げられた。すなわち、本発明のリチウムマンガ複合酸化物顆粒二次粒子は、粒子内にマイクロメートルサイズの開気孔が網目状に多数存在し、その孔の大きさが平均径として0.5～3 μ mの範囲にあり、且つその量が顆粒体積に対して平均3～20vol.%の範囲にあることを特徴とする。

【0007】

最大の特徴は、顆粒二次粒子（以下、単に「顆粒」と略称することもある）内にマイクロメーターサイズの開気孔を網目状に多数存在させることにある。この結果として、電池の放電レート特性の向上が図れる。

【0008】

マイクロメーターサイズの開気孔は大きさと量で規定され、大きさは平均径として $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、量は顆粒体積に対して平均 $3 \sim 20 \text{ vol. } \%$ である。気孔の平均径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満では電池の放電レート特性が低下する。また、 $3 \mu\text{m}$ を超える開気孔になると顆粒の強度を保つことが困難となる。最も好ましい平均径は $1.0 \sim 2.5 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0009】

開気孔の割合は、 $3 \text{ vol. } \%$ 未満では電池の放電レート特性が低下し、また $20 \text{ vol. } \%$ を超えると電極材料として要求される高い粉末充填密度を確保することが困難となる。最も好ましい開気孔の割合は $5 \sim 15 \text{ vol. } \%$ である。

【0010】

なお、開気孔の平均径及び量は開気孔を球形近似して求められる値であり、測定方法として顆粒の切断面の走査型電子顕微鏡写真を撮り、画像解析処理する方法によって知ることができ、ここでは気孔数 500 個以上の平均から求めた個数平均値とする。

【0011】

本発明の顆粒二次粒子は開気孔を多数有する以外に、比表面積 $0.2 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、顆粒二次粒子の平均径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、顆粒を構成する結晶一次粒子の平均径が $0.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であることにより特徴付けられる。これらの値は正極活物質として二次電池性能を最大限引き出すために特定される。例えば比表面積 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えたり、或いは結晶一次粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、 50°C 以上の温度において、充放電容量のサイクル劣化が顕著となるので好ましくなく、比表面積 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、或いは結晶一次粒子径 $4.0 \mu\text{m}$ を超えると放電レート特性の低下をきたすので好ましくない。顆粒二次粒子の平均径は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲外になると、シート電極を構成する上で不都合となり適切でない。

【0012】

本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、好ましくは、組成式 $\text{Li}_x \text{M}_y \text{Mn}_{3-x-y} \text{O}_{4-z} \text{F}_z$ （式中、 $X=1.0 \sim 1.2$ 、 $Y=0 \sim 0.3$ 、 $Z=0 \sim 0.3$ 、 $M: \text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}$ 及び Mg から選ばれる1種以上の元素）で表示される。充放電容量と充放電繰返し安定性を決定する上で Li 含量 X と添加元素 M の含量 Y は重要で、特に好ましい範囲としては、 $X=1.05 \sim 1.15$ 、 $Y=0.05 \sim 0.25$ 、 $X+Y=1.15 \sim 1.30$ が選ばれる。

【0013】

ホウ酸化合物が一定量以上顆粒表面及び開気孔内部に存在すると電池性能に悪影響を及ぼす。ホウ酸化合物が電池性能に影響しない好ましい範囲はマンガンに対するモル比で $0 < \text{B}/\text{Mn} < 0.0005$ であり、 $0 < \text{B}/\text{Mn} < 0.0003$ であることがさらに好ましい。

【0014】

本発明の粉末の製造方法はマンガン酸化物の微粉末と炭酸リチウムの微粉末を分散したスラリーを噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成すること、又はマンガン酸化物の微粉末とリチウム原料および開気孔形成剤を分散したスラリーを、噴霧乾燥により顆粒化した後、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする。

【0015】

マンガン酸化物の粉末としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 等が挙げられる。

【0016】

リチウム源としては、水溶性の水酸化リチウム、或いは硝酸リチウム等と、水に不溶性の炭酸リチウムが挙げられる。水に不溶性の炭酸リチウムをリチウム源として用いる場合は

10

20

30

40

50

、この炭酸リチウムが開気孔形成剤としても働く為、炭酸リチウム及びマンガン酸化物の粒子サイズが気孔の大きさを支配する因子として重要となる。その粒子サイズはサブミクロンオーダーが適当であり、炭酸リチウムとマンガン酸化物混合粉末の平均粒子径として $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\sim 0.7\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。このような粒子サイズはマンガン酸化物の粉末と炭酸リチウムの粉末を水に入れ、粉碎混合することで容易に達成される。粉碎混合装置としては、ボールミル、振動ミル、湿式媒体攪拌式ミル等が使用できる。

【0017】

尚、開気孔の全体積を大きくしたい場合には、炭酸リチウム以外の開気孔系製剤を添加してもよい。

10

【0018】

リチウム源として、炭酸リチウムの他に水溶性の水酸化リチウム、或いは硝酸リチウム等をリチウム源として使用できる。

【0019】

この場合、開気孔形成剤を使用しなければならず、その粒子サイズが気孔の大きさを支配する因子として重要となる。その粒子サイズはサブミクロンオーダーが適当であり、具体的には $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3\sim 0.7\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。このような粒子サイズはマンガン酸化物の粉末とリチウム原料および開気孔形成剤粉末を水に入れ、粉碎混合することで容易に達成される。粉碎混合装置としては、ボールミル、振動ミル、湿式媒体攪拌式ミル等が使用できる。

20

【0020】

開気孔形成剤としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト等に例示されるような、加熱により消失する物質を用いる。

【0021】

開気孔形成剤の量および炭酸リチウムの量により気孔量が制御できる。気孔量は顆粒体積に対して平均 $3\sim 20\text{vol.}\%$ が好ましく、 $5\sim 15\text{vol.}\%$ が最も好ましい。

【0022】

湿式粉碎混合されたスラリーは噴霧乾燥により顆粒化される。噴霧乾燥はスラリーを回転ディスク、或いは流体ノズルで噴霧し、液滴を熱風で乾燥する通常のスプレードライヤーで行うことができる。顆粒化の方法として、噴霧乾燥以外の方法例えば液中造粒法、転動造粒法等が適用できるが、噴霧乾燥が最も工業的に有利である。

30

【0023】

本願発明のリチウムマンガン複合酸化物の二次正極材料としての性能を高める目的で、マンガン、リチウム以外の元素の化合物、例えばアルミニウム、クロム等の化合物を添加元素として加えることがしばしば行われているが、添加元素Mを加える場合はその元素の酸化物、またはその前駆物質（水酸化物等）の形で加えるのがよく、その添加方法は粉碎混合の前にマンガン酸化物と炭酸リチウムからなるスラリーに添加することが適切である。

【0024】

請求項11に記載のホウ素化合物の添加はリチウムマンガン複合酸化物の結晶一次粒子の形状を制御する目的により行われる。これにより、開気孔の均一な網目状化が達成される。ホウ素化合物としては、 H_3BO_3 、 B_2O_3 及び $\text{Li}_2\text{O}\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n=1\sim 5$)等を用いることができ、添加は焼成前でなければならず、噴霧乾燥前のスラリーに入れるのが適当である。添加量は、マンガンに対するモル比で $0.0005\sim 0.05$ の範囲であり、 $0.01\sim 0.001$ の範囲が更に好ましい。ホウ素化合物は焼成後、ホウ酸化合物として複合酸化物顆粒表面及び開気孔内部に残存する。残存したホウ酸化合物は電池性能に悪影響を及ぼすため、水洗によりホウ素のマンガンに対するモル比で 0.0005 未満になるまで除去することが好ましい。

40

【0025】

ホウ酸化合物が電池性能に影響しない好ましい範囲はマンガンに対するモル比で $0 < \text{B}/\text{Mn} < 0.0005$ であり、 $0 < \text{B}/\text{Mn} < 0.0003$ であることがさらに好ましい。

50

【0026】

本発明のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いた非水電解質二次電池は優れた放電レート特性を示す。この優れた放電レート特性は、本発明のリチウムマンガン複合酸化物の顆粒二次粒子内に存在する均一な網目状の多数の開気孔からもたらされたものと推定される。すなわち、放電レートはリチウムイオンの正極活物質内での輸送のされ易さに応じて良くなるが、正極活物質が多数の開気孔により網目状組織と化した結果、リチウムイオンの物質内～外部電解液間の輸送距離が短くなり、輸送が容易になったものと推定される。

【0027】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0028】

実施例1

炭酸リチウム粉末（平均粒子径 $7\mu\text{m}$ ）と電解二酸化マンガン粉末（平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）及びホウ酸を組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し、水を適量加えた後、湿式媒体攪拌式ミルで1時間粉碎した。固形分濃度が15wt%のスラリーとなるように水を加えて調整し、噴霧乾燥装置により水を蒸発させ、球状の顆粒乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度 250°C で行った。この乾燥粉末を 850°C で5時間焼成してリチウムマンガン複合酸化物とした。さらに 95°C 温水浴中で1時間洗浄し、濾過後乾燥して試料を得た。

【0029】

実施例2～4

実施例1で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤（M）として、水酸化アルミニウム、酸化クロム、水酸化ニッケルの各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.1}\text{M}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Al}$ 、 Cr 又は Ni ）となるように秤量した以外は実施例1とまったく同様な方法によって試料を得た。

【0030】

実施例5

実施例1で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として弗化リチウムと水酸化アルミニウムの各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.18}\text{Mn}_{1.81}\text{B}_{0.005}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ となるように秤量した以外は実施例1とまったく同様な方法によって試料を得た。

【0031】

実施例6

実施例1で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.78}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例1とまったく同様な方法によって試料を得た。

【0032】

実施例7

実施例1で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.33}\text{Mn}_{1.67}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例1とまったく同様な方法によって試料を得た。

【0033】

実施例8

実施例1で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.12}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.88}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例1とまったく同様な方法によって試料

10

20

30

40

50

を得た。

【0034】

実施例 9

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.1}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

【0035】

実施例 10

実施例 1 で用いた炭酸リチウム、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末以外に添加剤として、水酸化アルミニウム各粉末を追加して、組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.05}\text{O}_4$ となるように秤量した以外は実施例 1 とまったく同様な方法によって試料を得た。

【0036】

実施例 11

炭酸リチウム粉末（平均粒子径 $7\mu\text{m}$ ）と電解二酸化マンガン粉末（平均粒子径 $3\mu\text{m}$ ）とホウ酸を組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し、ジルコニア製ボールを入れたナイロン製ポットに移し、水を適量加えた後、ボールミルで 48 時間粉碎した。こうして得たスラリーにさらに水を加えて、固形分濃度 15 wt % になるように調整した。スラリーは 2 時間放置後でも固液分離を示さず、良好な分散状態を示した。噴霧乾燥装置によりスラリーから水を蒸発させ、球状の乾燥粒子を得た。噴霧乾燥は熱風入口温度 250°C 、出口温度 140°C で行った。得られた粉末を 850°C で 10 時間焼成し、試料を得た。この試料を塩酸に溶かし、その溶液を ICP を用いて測定し組成分析を行った。ホウ酸化合物を含めた試料の組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素との原子比 B/Mn は 0.0053 であった。

【0037】

実施例 12

実施例 11 で用いた炭酸リチウム粉末、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に水酸化アルミニウムを追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し添加した以外は、実施例 11 と全く同様な操作を行った。得られた試料のホウ酸化合物を含めた組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素との原子比 B/Mn は 0.0056 であった。

【0038】

実施例 13

実施例 11 で用いた炭酸リチウム粉末、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に酸化クロム Cr_2O_3 を追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ になるように秤量し添加した以外は、実施例 11 と全く同様な操作を行った。得られた試料のホウ酸化合物を含めた組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Cr}_{0.1}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素との原子比 B/Mn は 0.0056 であった。

【0039】

実施例 14

実施例 11 で用いた炭酸リチウム粉末、電解二酸化マンガン、ホウ酸の各粉末に水酸化アルミニウムと弗化リチウムを追加して組成 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ になるように秤量し添加した以外は、実施例 11 と全く同様な操作を行った。得られた試料のホウ酸化合物を含めた組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素との原子比 B/Mn は 0.0056 であった。

10

20

30

40

50

【0040】

実施例15

実施例12で得られたスピネル型マンガン酸リチウム粉末について、スラリー濃度20wt%で水中に懸濁させ、95℃で6hr攪拌した。その後、固形物を濾過・乾燥して試料を得た。得られた試料を塩酸に溶かし、その溶液をICPを用いて測定し組成分析を行った。ホウ酸化合物を含めた試料の組成は $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Al}_{0.1}\text{B}_{0.0004}$ であり、リチウムマンガン系複合酸化物中のマンガンとホウ酸化合物中ホウ素との原子比 B/Mn は0.00022であった。

【0041】

比較例1

炭酸リチウム粉末を水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)粉末に代えた以外は実施例1とまったく同様の方法によって試料を得た。なお、水酸化リチウム一水和物は噴霧乾燥前のスラリー中では水に完全に溶解した状態であった。

【0042】

比較例2~4

炭酸リチウム粉末を水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)粉末に代えた以外は実施例2~4とまったく同様の方法によって試料を得た。なお、水酸化リチウム一水和物は噴霧乾燥前のスラリー中では水に完全に溶解した状態であった。

【0043】

比較例5

炭酸リチウム粉末を水酸化リチウム一水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)粉末に代えた以外は実施例5とまったく同様の方法によって試料を得た。なお、水酸化リチウム一水和物は噴霧乾燥前のスラリー中では水に完全に溶解した状態であった。

【0044】

比較例6

電解二酸化マンガン(平均粒子径 $15\mu\text{m}$)と炭酸リチウム(平均粒子径 $3\mu\text{m}$)の各粉末を組成 $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ になるように秤量し、乾式混合した後、900℃で12時間焼成しリチウムマンガン複合酸化物となった試料を得た。

【0045】

実施例16

実施例1で噴霧乾燥に用いたスラリーに含まれる二酸化マンガンと炭酸リチウム混合粉末の粒度をレーザー回折散乱粒度計で測定した結果、平均体積粒子径は $0.65\mu\text{m}$ であり、粒度分布の広さを示す標準偏差は0.07であった。

【0046】

実施例17

実施例1~10、比較例1~5及び比較例6の試料について、組成を化学分析により、比表面積をBET測定装置により、顆粒二次粒子の平均径をレーザー回折散乱粒度計により、顆粒を構成する結晶一次粒子の平均径を走査型電子顕微鏡観察により求め、表1の結果を得た。

【0047】

【表1】

10

20

30

40

	複合酸化物顆粒二次粒子の組成	ホウ素量 B/Mn	比表面積 (m ² /g)	顆粒二次粒子の平均径(μm)	結晶一次粒子の平均径(μm)
実施例 1	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	0.0001	0.55	19.7	1.5
実施例 2	Li _{1.08} Al _{0.10} Mn _{1.82} O ₄	0.0002	0.44	18.5	1.8
実施例 3	Li _{1.07} Cr _{0.09} Mn _{1.84} O ₄	0.0001	0.56	19.5	1.2
実施例 4	Li _{1.07} Ni _{0.10} Mn _{1.83} O ₄	0.0001	0.50	21.0	1.2
実施例 5	Li _{1.02} Al _{0.16} Mn _{1.83} O _{3.8} F _{0.2}	0.0002	0.38	17.5	2.0
実施例 6	Li _{1.07} Al _{0.15} Mn _{1.78} O ₄	0.0002	0.51	19.1	1.7
実施例 7	Li _{1.00} Al _{0.33} Mn _{1.67} O ₄	0.0001	0.52	17.9	1.6
実施例 8	Li _{1.11} Al _{0.01} Mn _{1.88} O ₄	0.0001	0.50	18.5	1.5
実施例 9	Li _{1.10} Al _{0.10} Mn _{1.80} O ₄	0.0002	0.48	16.8	1.6
実施例 10	Li _{1.09} Al _{0.10} Mn _{1.81} O ₄	0.0002	0.49	19.7	1.7
比較例 1	Li _{1.07} Mn _{1.93} O ₄	0.0001	0.48	18.5	1.4
比較例 2	Li _{1.08} Al _{0.09} Mn _{1.83} O ₄	0.0002	0.40	19.0	1.8
比較例 3	Li _{1.07} Cr _{0.10} Mn _{1.83} O ₄	0.0002	0.48	20.3	1.5
比較例 4	Li _{1.07} Ni _{0.10} Mn _{1.83} O ₄	0.0001	0.42	18.0	1.0
比較例 5	Li _{1.02} Al _{0.16} Mn _{1.82} O _{3.8} F _{0.2}	0.0002	0.40	15.5	1.7
比較例 6	Li _{1.11} Mn _{1.89} O ₄	0.0001	0.40	13.8	1.6

10

実施例 1 8

実施例 1 ～ 10、比較例 1 ～ 5 及び比較例 6 の試料について、顆粒二次粒子の断面写真を走査型電子顕微鏡により撮影した。この際、粉末を硬化性樹脂に埋め込み、表面研磨によって顆粒の切断面を露出させたものを撮影試料とした。電顕写真の画像解析処理を行い、顆粒二次粒子内に存在する開気孔の平均径と量を求め、表 2 の結果を得た。顆粒切断面の電顕写真（実施例 2、比較例 2 及び比較例 6）の例を図 1 ～ 3 に示す。なお、開気孔平均径は気孔数 500 ～ 1000 個について個数平均値を採った。

20

【 0 0 4 8 】

【 表 2 】

	複合酸化物顆粒二次粒子の組成	平均開気孔径 (μm)	開気孔量 (vol%)
実施例 1	Li _{1.08} Mn _{1.92} O ₄	1.8	9.1
実施例 2	Li _{1.08} Al _{0.10} Mn _{1.82} O ₄	2.2	8.4
実施例 3	Li _{1.07} Cr _{0.09} Mn _{1.84} O ₄	2.8	12.2
実施例 4	Li _{1.07} Ni _{0.10} Mn _{1.83} O ₄	2.5	5.5
実施例 5	Li _{1.02} Al _{0.16} Mn _{1.83} O _{3.8} F _{0.2}	1.5	15.5
実施例 6	Li _{1.07} Al _{0.15} Mn _{1.78} O ₄	2.4	8.2
実施例 7	Li _{1.00} Al _{0.33} Mn _{1.67} O ₄	2.1	8.3
実施例 8	Li _{1.11} Al _{0.01} Mn _{1.88} O ₄	2.3	8.5
実施例 9	Li _{1.10} Al _{0.10} Mn _{1.80} O ₄	2.2	8.5
実施例 10	Li _{1.09} Al _{0.10} Mn _{1.81} O ₄	2.0	8.1
比較例 1	Li _{1.07} Mn _{1.93} O ₄	1.1	2.0
比較例 2	Li _{1.08} Al _{0.09} Mn _{1.83} O ₄	0.9	2.5
比較例 3	Li _{1.07} Cr _{0.10} Mn _{1.83} O ₄	0.7	1.5
比較例 4	Li _{1.07} Ni _{0.10} Mn _{1.83} O ₄	1.5	2.0
比較例 5	Li _{1.02} Al _{0.16} Mn _{1.82} O _{3.8} F _{0.2}	0.8	1.8
比較例 6	Li _{1.11} Mn _{1.89} O ₄	0.3	0.5

30

40

実施例 1 9

実施例 11 ～ 14 で得られたスラリーの少量をメタノール中に入れ、超音波により分散し、粒子径分布をレーザー回折散乱法にて測定した。スラリーを構成する粉末の平均体積粒

50

子径として表3の結果を得た。粒度分布の広さを示す標準偏差はいずれも0.5程度であった。次に、実施例11～15で得られた試料について、10gをメスシリンダーに入れ、50回振動前後の体積を測定し、粉末の嵩密度を求めた。また、平均粒子径を上述の測定法で求めた。結果を表3に併せて示す。さらに、実施例11～15で得られた試料の組織を走査型電子顕微鏡で観察した結果、いずれも結晶一次粒子は1～5 μm の大きさであり平均粒子径は約2 μm であった。顆粒二次粒子の平均径は約20 μm であり、球状であった。

【0049】

【表3】

	スラリーを構成する粉末の体積平均粒子径(μm)	マンガン酸リチウム粉末の嵩密度(g/cm^3)		マンガン酸リチウム粉末の体積平均粒子径(μm)
		振動前	振動後	
実施例11	0.7	1.1	1.7	18
実施例12	0.5	1.2	1.7	20
実施例13	0.6	1.1	1.6	19
実施例14	0.7	1.3	1.8	20
実施例15	—	1.2	1.7	20

10

実施例20

実施例11および12で得られた試料と導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン（登録商標））を混合して正極物質とし、負極物質として金属リチウムを、電解液として LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を用いコインセル型電池を作成した。充放電試験は60℃で電流密度0.4mA/ cm^2 、電圧4.3～3.0Vの範囲で行った。サイクル維持率を10回目と50回目の放電容量の差から求め表4の結果を得た。

【0050】

【表4】

	分析組成 (ホウ酸化合物を含めたリチウムマンガン系複合酸化物の組成)	初期放電容量 (mAh/g)	サイクル維持率 (%/cycle)
実施例11	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	104	99.94
実施例12	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	95	99.97
実施例13	$\text{Li}_{1.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_4$	96	99.96
実施例14	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.01}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	100	99.97
実施例15	$\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{B}_{0.0004}\text{O}_4$	96	99.98

30

実施例21

実施例1～10、比較例1～5及び比較例6の試料について、放電レート特性を測定した。各試料粉末と導電剤／結着剤（アセチレンブラック／テフロン（登録商標）系樹脂）を混合して正極活物質とし、負極活物質として金属リチウムを、電解液として LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート／ジメチルカーボネート溶液を用いコインセル型電池を作成した。これらの電池について室温にて放電レートを測定した。測定結果の例を図4に示す。また、すべての試料についてレート維持率（0.3Cでの放電容量を基準としたときの5.5Cでの放電容量の比率）と放電容量を表5に示す。実施例1～10の試料は比較例1～5及び比較例6の試料に比べて優れた放電レート特性であることが明確である。

【0051】

【表5】

40

	複合酸化物顆粒二次粒子 の組成	レート維持率(%)	放電容量(mAh/g)
実施例 1	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	99.0	110
実施例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_4$	99.3	102
実施例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.09}\text{Mn}_{1.84}\text{O}_4$	99.0	100
実施例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	99.1	95
実施例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	98.8	105
実施例 6	$\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.78}\text{O}_4$	99.0	100
実施例 7	$\text{Li}_{1.00}\text{Al}_{0.93}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$	99.1	105
実施例 8	$\text{Li}_{1.11}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$	98.9	102
実施例 9	$\text{Li}_{1.10}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$	99.1	101
実施例 10	$\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.10}\text{Mn}_{1.81}\text{O}_4$	99.2	103
比較例 1	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	92.0	111
比較例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.09}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	91.5	104
比較例 3	$\text{Li}_{1.07}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	91.0	100
比較例 4	$\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{1.83}\text{O}_4$	91.5	93
比較例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.16}\text{Mn}_{1.82}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$	92.0	104
比較例 6	$\text{Li}_{1.11}\text{Mn}_{1.89}\text{O}_4$	92.5	103

【発明の効果】本発明のリチウムマンガン複合酸化物は非水電解質二次電池の正極活物質として優れた放電レート特性を示す。従って、高出力リチウムイオン二次電池の正極材料として特に有用である。リチウムイオン二次電池の高出力化はハイブリッド電気自動車用途では特に要求されており、そのための有効な材料となる。それ以外のリチウムイオン二次電池の用途、例えばプューア電気自動車用、電力貯蔵用、携帯機器用等の電源においても有用な正極材料として利用でき、工業的利用価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 2 における試料の顆粒二次粒子の断面を示す図である。

【図 2】比較例 2 における試料の顆粒二次粒子の断面を示す図である。

【図 3】比較例 6 における試料の顆粒二次粒子の断面を示す図である。

【図 4】実施例 2、比較例 2 及び比較例 6 における試料の放電レート特性を示す図である。

【図 1】



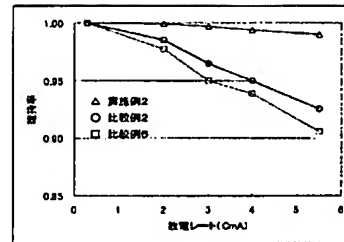
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA02 BA17 CA09 CB12 FA17 GA02 GA06 GA10 GA12 GA26
HA01 HA02 HA05 HA06 HA07 HA14